

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-12755

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 1 月 16 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 69/40	N S S			
	N R H			
C 0 8 K 3/10	K K Q			
C 0 8 L 77/12	L Q R			

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平6-168826	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22) 出願日	平成 6 年 (1994) 6 月 27 日	(72) 発明者	上田 安宏 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
		(72) 発明者	稲田 栄二 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
		(72) 発明者	千田 英一 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 ポリエーテルエステルアミドおよび樹脂組成物

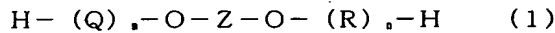
(57) 【要約】

【構成】 脂肪族ジカルボン酸とジアミンの塩、ラクタムおよびアミノカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも一種のアミド形成性単量体および芳香族ジカルボン酸からなる数平均分子量 500～5,000 のポリアミドと、数平均分子量 300～5,000 の芳香環含有ポリエーテルとから誘導されるポリエーテルエステルアミド；およびこのポリエーテルエステルアミドと熱可塑性樹脂との特定比率からなる樹脂組成物。

【効果】 本発明のポリエーテルエステルアミドは、優れた永久帯電防止性と熱可塑性樹脂への分散性を有する。また、このポリエーテルエステルアミドとスチレン系樹脂等の熱可塑性樹脂とからなる樹脂組成物は、優れた永久帯電防止性および機械的特性を有するので、各種成形材料として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂肪族ジカルボン酸とジアミンの塩、ラクタムおよびアミノカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも一種のアミド形成性単量体と、炭素原子数 8～20 の芳香族ジカルボン酸とからなる数平均分子量 500～5,000 のポリアミド (a1) および下記一般式



(式中、Z はビスフェノール類、単環二価フェノール類、ジヒドロキシビフェニル類、ジヒドロキシナフタレン類およびビナフトール類から選ばれる二価フェノール類の残基、Q および R は炭素数 2～4 のオキシアルキレン基、m および n は 1～50 の整数を表す。) で示される数平均分子量 300～5,000 の芳香環含有ポリエーテル (a2) から誘導され、還元粘度が 0.5～4.0 (0.5 重量% m-クレゾール溶液、25℃) であるポリエーテルエステルアミド (A)。

【請求項 2】 (a1) が、テレフタル酸、イソフタル酸および 3-スルホイソフタル酸アルカリ金属塩からなる群より選ばれる少なくとも一種であり、かつ (a2) が、ビスフェノール類のエチレンオキサイド付加物である請求項 1 記載のポリエーテルエステルアミド (A)。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載のポリエーテルエステルアミド (A) 5～40 重量% および熱可塑性樹脂 (B) 60～95 重量% からなる樹脂組成物。

【請求項 4】 (B) が、スチレン類、(メタ) アクリル酸エステル、(メタ) アクリロニトリルおよびブタジエンからなる群より選ばれる少なくとも一種を構成単位とする (共) 重合体である請求項 3 記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 (B) がポリオレフィン系樹脂である請求項 3 記載の樹脂組成物。

【請求項 6】 (B) がポリエステル系樹脂である請求項 3 記載の樹脂組成物。

【請求項 7】 さらに下記 (C1)～(C3) から選ばれる 1 種以上の相溶化剤 (C) を、(A) と (B) の合計重量に対し、0.1～15 重量% 含有してなる請求項 3～7 のいずれか記載の樹脂組成物。

(C1) ; カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシル基、ポリアルキレンオキシド基、スルホン酸基およびそれらの誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する変性ビニル系重合体

(C2) ; 変性低分子量ポリオレフィン

(C3) ; ポリオレフィン部分と芳香族ビニル系重合体部分を有するブロック重合体

【請求項 8】 請求項 1 または 2 記載のポリエーテルエステルアミド (A) とアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属のハロゲン化物 (D) とからなり、(D) の量が (A) と (D) の合計重量に基づいて 0.01～5 重量% である帯電防止剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は永久帯電防止性に優れ、さらに各種熱可塑性樹脂への分散性に優れたポリエーテルエステルアミドおよびこのポリエーテルエステルアミドを使用した樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリエーテルエステルアミドは一部の熱可塑性樹脂用帯電防止剤として優れた帯電防止性を付与することが知られているが、ポリエーテル成分にポリオキシアルキレングリコール (例えばポリエチレングリコール) を使用しているため、ポリエーテルエステルアミドの熔融粘度が他の熱可塑性樹脂に比較して小さい場合が多く、このためにポリエーテルエステルアミドの熱可塑性樹脂への分散性が悪く、層状剥離が起きたり、衝撃強度が劣ったりして、望ましい機械的性質を有する樹脂組成物を得ることが困難であるという問題があった。この問題を解決する方法として、ポリエーテルエステルアミドにカルボキシル基を有する変性ビニル系重合体を相溶化剤として使用する方法 (特公平 4-72855 号公報)、ヒドロキシル基を有するビニル単量体を共重成分とするゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂を相溶化剤として使用する方法 (特開平 2-70739 号公報) 等が提案されている。しかし、これらの方法によって分散性は改良されるものの、多量の相溶化剤の添加が必要であるため帯電防止性が低下するという欠点があった。また、ポリエーテル成分に特定分子量のポリオキシアルキレングリコール (例えばポリエチレングリコール) とビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物を使用したポリエーテルエステルアミドを用いることにより、透明でかつ永久帯電性に優れた樹脂組成物を得る方法 (特公平 5-85571 号公報) が知られているが、比較的低分子量のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物を使用していることと、ポリエチレングリコール等のポリオキシアルキレングリコールを併用しているため、他の熱可塑性樹脂との熔融粘度差が大きく、多量の相溶化剤を添加しなければ十分な帯電防止性が得られないという問題は依然として解決されていない。

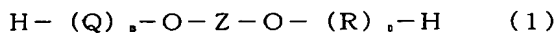
【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このため、耐熱性に優れ、かつポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、スチレン/アクリロニトリル共重合体 (SAN 樹脂)、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体 (ABS 樹脂)、メタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレン共重合体 (MBS 樹脂)、スチレン/メタクリル酸メチル/アクリロニトリル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフテレート (PET 樹脂)、ポリブチレンテレフテレート (PBT 樹脂) 等の各種熱可塑性樹脂への分散性の良いポリエーテルエステルアミドが求められている。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、芳香族ジカルボン酸を構成単位として有する特定分子量のポリアミドと芳香環含有ポリエーテルとから誘導されるポリエーテルエステルアミドが、従来のポリエーテルエステルアミドに比べ高粘度であり、熱可塑性樹脂への分散性に優れることを見出し、本発明に到達した。

【0005】すなわち本発明は、脂肪族ジカルボン酸とジアミンの塩、ラクタムおよびアミノカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも一種のアミド形成性単量体と、炭素原子数8～20の芳香族ジカルボン酸とからなる数平均分子量500～5,000のポリアミド(a1)および下記一般式



(式中、Zはビスフェノール類、単環二価フェノール類、ジヒドロキシビフェニル類、ジヒドロキシナフタレン類およびビナフトール類から選ばれる二価フェノール類の残基、QおよびRは炭素数2～4のオキシアルキレン基、mおよびnは1～50の整数を表す。)で示される数平均分子量300～5,000の芳香環含有ポリエーテル(a2)から誘導され、還元粘度が0.5～4.0(0.5重量% m-クレゾール溶液、25℃)であるポリエーテルエステルアミド(A); ならびに該ポリエーテルエステルアミド(A) 5～40重量%および熱可塑性樹脂(B) 60～95重量%からなる樹脂組成物である。

【0006】本発明におけるポリアミド(a1)を構成するアミド形成性単量体としては、脂肪族ジカルボン酸とジアミンの塩、ラクタムおよびアミノカルボン酸が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸とジアミンの塩のうち、脂肪族ジカルボン酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸等が挙げられ、またジアミンとしては、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン等が挙げられる。ラクタムとしては、カプロラクタム、エナントラクタム、ラウロラクタム、ウンデカノラクタム等が挙げられる。また、アミノカルボン酸としては、ω-アミノカプロン酸、ω-アミノエナント酸、ω-アミノカプリル酸、ω-アミノベルゴン酸、ω-アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等が挙げられる。上記アミド形成性単量体として例示したものは二種以上を併用してもよい。これらのうち好ましいものは、カプロラクタム、12-アミノドデカン酸およびアジピン酸とヘキサメチレンジアミンの塩であり、特に好ましいものはカプロラクタムである。

【0007】(a1)を構成する芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフ

ェニル-4,4'-ジカルボン酸、3-スルホイソフタル酸アルカリ金属塩およびこれらの二種以上の混合物が挙げられる。これらのうちテレフタル酸、イソフタル酸および3-スルホイソフタル酸アルカリ金属塩が、重合性および色調の点から好ましい。3-スルホイソフタル酸アルカリ金属塩としては、3-スルホイソフタル酸ナトリウム、3-スルホイソフタル酸カリウム等が挙げられる。

【0008】(a1)の数平均分子量は、通常500～5,000、好ましくは500～3,000である。数平均分子量が500未満ではポリエーテルエステルアミド自体の耐熱性が低下し、5,000を超えると反応性が低下するためポリエーテルエステルアミド製造時に多大な時間を要する。

【0009】芳香環含有ポリエーテル(a2)は前記一般式(1)で示される化合物であり、該式(1)において、Zは二価フェノール類(b1)の残基、QおよびRは炭素数2～4のアルキレンオキシサイド(b2)由来のオキシアルキレン基である。

【0010】二価フェノール類(b1)としては、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、オルシン、ウルシオールなどの単環フェノール類; ビスフェノールA(4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-プロパン)、ビスフェノールF(4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン)、ビスフェノールS(4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン)、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-ブタンなどのビスフェノール類; 4,4'-ジヒドロキシビフェニルなどのヒドロキシビフェニル類; 1,5-ジヒドロキシナフタレンなどのジヒドロキシナフタレン類、ビナフトール類などのナフタレン核を有するもの等が挙げられる。これらのうち好ましいものはビスフェノール類であり、特に好ましいものはビスフェノールAである。

【0011】アルキレンオキシサイド(b2)としては、例えばエチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイド、1,2-もしくは1,4-ブチレンオキシサイドおよびこれらの二種以上の混合物が挙げられる。これらのうちエチレンオキシサイドが、ポリエーテルエステルアミドの制電性が優れる観点から好ましい。

【0012】本発明における芳香環含有ポリエーテル(a2)は、上記(b1)に(b2)を公知の方法、例えばアルカリ触媒存在下、100～200℃の温度で付加反応させることにより製造することができる。(b2)の付加モル数は通常1～50モル、好ましくは2～20モルである。

【0013】該(a2)の数平均分子量は、通常300～5,000、好ましくは500～3,000である。300未満では帯電防止性が不十分となり、5,000を超えると反応性が低下するためポリエーテルエステルアミド製造時に多大な時間を要する。

【0014】本発明のポリエーテルエステルアミド (A) を構成する (a2) の使用量は、前記 (a1) と (a2) の合計重量に基づいて通常20~80重量%、好ましくは25~75重量%の範囲である。(a2) の量が20%未満では(A)の帯電防止性が劣り、80重量%を超えると(A)の耐熱性が低下するために好ましくない。また、必要により(a2)と共にポリアルキレンオキシド(ポリエチレンオキシド等)を併用してもよい。これらを併用する場合の使用量は特に制限はないが、耐熱性および熱可塑性樹脂への分散性の観点から、(a2)の量に対して通常30重量%以下である。

【0015】(A)の製法は特に限定されるものではないが、例えば下記製法①または製法②を例示することができる。

製法①：アミド形成性単量体および芳香族ジカルボン酸を反応させてポリアミド(a1)を形成せしめ、これに(a2)を加えて、高温、減圧下で重合反応を行う方法。

製法②：アミド形成性単量体および芳香族ジカルボン酸と(a2)を同時に反応槽に仕込み、水の存在下または非存在下に、高温で加圧反応させることによって中間体としてポリアミド(a1)を生成させ、その後減圧下で(a1)と(a2)との重合反応を行う方法。

【0016】上記の重合反応には、通常、公知のエステル化触媒が使用される。該触媒としては、例えば三酸化アンチモンなどのアンチモン系触媒、モノブチルスズオキシドなどのスズ系触媒、テトラブチルチタネートなどのチタン系触媒；テトラブチルジルコネートなどのジルコニウム系触媒；酢酸ジルコニル、酢酸亜鉛などの有機酸金属塩系触媒などが挙げられる。触媒の使用量は、

(a1)および(a2)の合計重量に対して通常0.1~5重量%である。

【0017】(A)の還元粘度(0.5重量%m-クレゾール溶液、25℃)は、通常0.5~4.0、好ましくは0.6~3.0である。還元粘度が0.5未満では耐熱性が悪く、4.0を超えると成形性が低下する。また、(A)の熔融粘度(210℃、シアレート：10²s⁻¹)は、通常7,000~100,000cps、好ましくは、10,000~50,000cpsである。熔融粘度が7,000cps未満では、樹脂への分散性が悪く、帯電防止性および樹脂物性を低下させ、100,000cpsを超えと成形性が悪くなる。熔融粘度は、例えばキャピラリーレオメーターを使用して測定することができる。

【0018】本発明の樹脂組成物において熱可塑性樹脂(B)としては、スチレン類、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリルおよびブタジエンからなる群より選ばれる少なくとも一種を構成単位とする

(共)重合体(ポリスチレン、スチレン/アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレ

ン共重合体、メタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレン共重合体、メタクリル酸メチル/メタクリル酸エチル/ブタジエン/スチレン共重合体、スチレン/メタクリル酸メチル/アクリロニトリル共重合体等)；ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフテレート(PET樹脂)、ポリブチレンテレフテレート(PBT樹脂)等のポリエステル系樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂等が挙げられる。これらのうち好ましいものは、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、スチレン/アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体、メタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレン共重合体、スチレン/メタクリル酸メチル/アクリロニトリル共重合体、ポリプロピレン、ポリエチレン、PET樹脂およびPBT樹脂である。

【0019】本発明の樹脂組成物において、(A)と(B)の重量比は、通常(5~40)：(95~60)、好ましくは(10~35)：(90~65)である。(A)の比率が5未満では帯電防止効果が不十分となり、40を超えると樹脂物性を低下させることがある。

【0020】本発明の樹脂組成物において、(A)と(B)の相溶性を更に向上させる目的で、相溶化剤(C)を含有させてもよい。該相溶化剤(C)としては、特開平3-258850号公報、特願平5-85616号明細書等に記載のカルボキシ基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、ポリアルキレンオキシド基、スルホン酸基およびそれらの誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する変性ビニル系重合体(C1)；特願平3-321308号明細書等に記載の変性低分子量ポリオレフィン(C2)；および特開平2-199129号公報、特願平5-85616号等に記載のポリオレフィン部分と芳香族ビニル系重合体部分を有するブロック重合体(C3)等が挙げられる。これらは単独でも二種以上を併用してもよい。

【0021】これらのうち、(B)がスチレン類、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、ブタジエンからなる群より選ばれる少なくとも一種を構成単位とする(共)重合体の場合の(C)としては、

(C1)(例えば、スチレン/アクリロニトリル/無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン/アクリル酸共重合体、スチレン/メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸メチル共重合体など)が好ましい。(B)がポリオレフィン系樹脂の場合の(C)としては、(C2)(例えば、数平均分子量が1,000~25,000の無水マレイン酸変性低分子量ポリプロピレンなど)および(C3)(例えば、数平均分子量が1,000~25,000のポリプロピレン/ポリスチレンブロック重合体など)が好ましい。

【0022】(C)を含有させる場合の(C)の量は、(A)と(B)の合計重量に対して通常0.1~15重量%、好ましくは1~10重量%である。(C)の量が0.1重量%未満では十分な相溶性向上効果が発現せず、15重量%を超えると樹脂物性を低下させる。

【0023】また、本発明の樹脂組成物において、帯電防止剤として(A)と共に、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる金属塩

(D)を併用することによって、帯電防止効果を更に向上させることができる。該(D)としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化マグネシウムなどを挙げられ、これらのうち特に好ましいものは、塩化ナトリウムおよび塩化カリウムである。

【0024】(D)の使用量は、(A)と(D)の合計重量に基づいて通常0.01~5重量%、好ましくは0.05~3重量%である。(D)の量が0.01重量%未満では効果が発現せず、5重量%を超えると樹脂表面に析出し樹脂成形物の外観を損ねる。

【0025】(D)を添加する方法については特に限定はないが、組成物中へ効果的に分散させるためには、ポリエーテルエステルアミド(A)中に予め分散させておくことが好ましい。(A)中へ(D)を分散させる場合、(A)の製造時に(D)を添加し分散させる方法が特に好ましい。

【0026】本発明の樹脂組成物には、帯電防止性を一層向上させる目的で、必要により非イオン性、アニオン性、カチオン性もしくは両性の界面活性剤(E)を含有させてもよい。非イオン性界面活性剤としては、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物等のポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤、ポリエチレンオキサイド、グリセリンの脂肪酸エステル、ペンタエリスリットの脂肪酸エステル、ソルビットおよびソルビタンの脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等の多価アルコール型非イオン界面活性剤などが挙げられる。アニオン性界面活性剤としては、高級脂肪酸のアルカリ金属塩等のカルボン酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩等の硫酸エステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩類、高級アルコールリン酸エステル塩等のリン酸エステル塩類などが挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩類などが挙げられる。両性界面活性剤としては、高級アルキルアミノプロピオン酸塩等のアミノ酸型両性界面活性剤、高級アルキルジメチル

ベタイン、高級アルキルジヒドロキシエチルベタイン等のベタイン型両性界面活性剤などが挙げられる。これらは単独でも2種以上を併用してもよい。これらのうち好ましいものはアニオン性界面活性剤であり、特に好ましいものはアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩類である。

【0027】(E)の使用量は、(A)、(B)および必要により用いられる(C)の合計重量に対して通常5重量%以下、好ましくは3重量%以下である。(E)の量が5重量%を超えると樹脂表面に析出し樹脂の外観を損ねたり、樹脂物性を低下させるので好ましくない。

【0028】(E)を添加する方法についても特に限定はないが、組成物中へ効果的に分散させるためには、

(A)中または(B)中に予め分散させておくことが好ましい。

【0029】本発明の樹脂組成物は、公知の各種混合機を用いて上記成分を混練することによって得ることができる。混合機としては、例えば押し出し機、ブラベンダー、ニーダーおよびバンバリーミキサーが挙げられる。

【0030】混練時の各成分の添加順序については特に限定はないが、例えば、①(A)~(C)を一括ブレンド混練する方法、②少量の(B)と、(A)および(C)をブレンド混練した後、残りの(B)を混練する方法、③(A)と(C)とを予めブレンド混練した後、(B)を混練する方法等が挙げられる。上記②および③の方法はマスターバッチまたはマスターペレットと呼ばれる方法である。これらのうちでは、分散性が良く、永久帯電防止性と機械的強度により優れる樹脂が得られる②の方法が特に好ましい。

【0031】マスターバッチを経由して本発明の組成物を得る方法としては、例えば、(A)40~90重量部、(B)50~100重量部および(C)0~30重量部をブレンド混練してマスターバッチとなし、このマスターバッチとさらに(B)とをブレンド混練し、本発明の組成物を得る方法が挙げられる。この方法は、大量の(B)中に少量の(A)を均一に分散させることが出来るので、本発明の樹脂組成物の製法として特に好ましい。

【0032】また本発明の樹脂組成物には種々の用途に応じ、必要により該組成物の特性を阻害しない範囲で公知の他の樹脂用添加剤を任意に添加することができる。該添加剤としては、顔料、染料、充填剤、核剤、ガラス繊維、滑剤、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の「部」は重量部、「%」は重量%を示す。なお最終的に得られた樹脂組成物は射出成形法によって成形した

後、下記の試験法により各物性を測定した。

【0034】表面固有抵抗値 : 厚さ2mmの角試験片を用い、超絶縁計(アドバンテスト製)により、水洗未処理(a)および水洗処理後(b)の表面固有抵抗値を測定した。

(a) 成形後、角試験片をそのまま20℃、湿度65% RH雰囲気下に24時間放置。

(b) 成形後、角試験片を洗剤(ママレモン;ライオン(株)製)水溶液で洗浄処理し、次いでイオン交換水で充分洗ったのち、表面の水分を乾燥除去してから20℃、湿度65% RH雰囲気下に24時間放置。

アイゾット衝撃強度: ASTM D256-56Aに準拠。

引張強度 : ASTM D638に準拠。

相溶性 : 成型品を折り曲げ、その破断面を観察することによって評価した。

評価基準 ○;良好

△;多少の層状剥離が認められる

ε-カプロラクタムの残基	28.0%
ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物の残基	66.8%
テレフタル酸の残基	5.2%

得られたポリエーテルエステルアミドの溶解粘度を、キャピラリーレオメーター[東洋精機製作所製キャピログラフ、210℃、シアレート: 10^2 s^{-1} (長さ10mm、内径1mmのキャピラリーを使用)]で測定した。さらに、射出成型で調製した角試験片を用いて、アイゾット衝撃強度、引張強度および表面固有抵抗値を測定した。測定結果を表1に示す。このポリエーテルエステルアミドを以下[A-1]と略記する。

ε-カプロラクタムの残基	28.0%
ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物の残基	66.8%
テレフタル酸の残基	5.2%

また、蛍光X線分析によるポリエーテルエステルアミド★

ポリエーテルエステルアミド	99.3%
塩化カリウム	0.7%

実施例1と同様の方法でこの帯電防止剤組成物の物性を測定した。測定結果を表1に示す。この帯電防止剤組成物を以下[A-2]と略記する。

【0037】比較例1

ステンレス製オートクレーブに、ε-カプロラクタム86.0部、アジピン酸14.0部、「イルガノックス1010」(酸化防止剤;チバガイキー社製)0.3部および水5部を仕込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉下4時間加熱攪拌し、両末端にカルボキシル基を有する数平均分子量1,000のポリアミドオリゴマー96部を得た。次に数平均分子量1,500のポリオキシエチ

*×;層状剥離が多く認められ、相溶性悪い

【0035】実施例1

ステンレス製オートクレーブに、ε-カプロラクタム83.5部、テレフタル酸16.5部、「イルガノックス1010」(酸化防止剤;チバガイキー社製)0.3部および水6部を仕込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉下4時間加熱攪拌し、両末端にカルボキシル基を有する数平均分子量1,000のポリアミドオリゴマー96部を得た。次に数平均分子量2,000のビスフェノールAエチレンオキサイド付加物192部および酢酸ジルコニル0.5部を加え、245℃、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。このポリマーをベルト上にストランド状で取り出し、ペレタイズすることによってポリエーテルエステルアミドを得た。このものの還元粘度は2.10(0.5重量%m-クレゾール溶液、25℃、以下同様)であり、NMR分析による共重合組成は以下の通りであった。

※【0036】実施例2

実施例1においてε-カプロラクタム、テレフタル酸、「イルガノックス1010」および水を仕込んだ際に、塩化カリウム2部と一緒に仕込んだ以外は実施例1と同様の操作を行い、ポリエーテルエステルアミドと塩化カリウムとからなる帯電防止剤組成物を得た。NMR分析による共重合組成は以下の通りであった。

★と塩化カリウムの組成比は以下の通りであった。

☆レングリコール144部および酢酸ジルコニル0.5部を加え、245℃、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、実施例1と同様の操作を行い、比較のポリエーテルエステルアミドを得た。実施例1と同様の方法でこのポリエーテルエステルアミドの物性を測定した。測定結果を表1に示す。このポリエーテルエステルアミドを以下[A-3]と略記する。

【0038】

【表1】

	還元		アイソット		表面固有抵抗(Ω)	
	粘度	熔融粘度	衝撃強度	引張強度	(a)	(b)
		(cps)	($\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$)	(kg/cm^2)	水洗未処理	水洗処理
実施例 1	2.10	40,000	破断せず*	420	1×10^9	1×10^9
実施例 2	1.80	25,000	破断せず*	400	2×10^8	3×10^8
比較例 1	1.90	3,000	破断せず*	400	5×10^9	5×10^9

【0039】 [変性ビニル系重合体の製造]

製造例 1

スチレン 77.5 部、アクリロニトリル 17 部およびスチレンスルホン酸ナトリウム 5.5 部を DMF 中で溶液重合した後、未反応の単量体および溶剤を留去して変性ビニル系重合体 [C-1] を得た。

【0040】 [変性低分子量ポリオレフィンの製造]

製造例 2

熱減成して得られた数平均分子量 5,000、密度 0.92 の低分子量ポリプロピレン 950 部と無水マレイン酸 50 部を窒素ガス雰囲気下 180℃ で熔融し、ついでこれにジクミルパーオキサイド 15 部を溶解したキシレン 50% 溶液 30 部を 15 分かけて滴下した。その後 1 時間反応を行った後、キシレンを溜去して変性低分子量ポリオレフィン [C-2] を得た。

【0041】 [ポリオレフィン部分と芳香族ビニル系重合体を有するブロック重合体の製造]

製造例 3

スチレン 95 部をキシレン 100 部に窒素下 80℃ で溶*

* 解し、ついでこれにチオグリセリン 5 部およびアゾビスイソブチロニトリル 1 部をキシレン 30 部に溶解した溶液を 150 分かけて滴下し、1 時間反応を行った後、溶剤および未反応の単量体を留去して水酸基を有するスチレン重合体 [C-3] を得た。次いで、製造例 2 で製造した [C-2] 50 部と該 [C-3] 50 部とをベント付き二軸押出機にて、200℃、30 rpm、滞留時間 5 分の条件で熔融混練し、ポリプロピレン-ブロッカーポリスチレン [C-4] を得た。

【0042】 [マスターバッチの調製]

製造例 4

表 2 に示す割合の (A) ~ (C) 各成分をヘンシェルミキサーにて 3 分間ブレンドした後、ベント付き 2 軸押出機にて、表 1 に示す温度、30 rpm、滞留時間 5 分の条件で熔融混練しマスターバッチ (M-1) ~ (M-3) を得た。

【0043】

【表 2】

13

14

() 内の数値はマスターバッチ中の各成分の割合 (%)				
マスターバッチ	(A)	(B)	(C)	混練温度
	ポリエーテルエステル	熱可塑性樹脂	相溶化剤	(℃)
	アミド			
(M-1)	[A-1] (45)	[B-1] (40)	[C-1] (15)	230
(M-2)	[A-1] (45)	[B-2] (45)	[C-2] (10)	220
(M-3)	[A-1] (70)	[B-3] (30)	-	250

(注)

[B-1] : 日本合成ゴム (株) 製「JSR-ABS 10」

[B-2] : 宇部興産 (株) 製「UBEポリプロ J609H」

[B-3] : 東レ (株) 製「東レPBT 1401-X07」

【0044】実施例 4～6

* を経由した本発明の樹脂組成物中の (A) ～ (C) 各成分の最終割合を表 3 に示した。

製造例 4 で得たマスターバッチ (M-1) ～ (M-3)
と熱可塑性樹脂 [B-1] ～ [B-3] とを、それぞれ
表 3 に示す組合せで、製造例 4 と同様の条件でブレンド
混練し、本発明の樹脂組成物を得た。該マスターバッチ*

【0045】

【表 3】

	マスター バッチ	数値はマスターバッチを経由した樹脂 組成物中の各成分の最終割合 (%)		
		(A)	(B)	(C)
	数値は樹脂100部 中の使用 量 (部)	ポリエーテル エステルアミド	熱可塑性 樹脂	相溶化剤
実施例 3	(M-1) (33.3)	[A-1] (15)	[B-1] (80)	[C-1] (5)
実施例 4	(M-2) (36.4)	[A-1] (16.4)	[B-2] (80)	[C-2] (3.6)
実施例 5	(M-3) (21.4)	[A-1] (15)	[B-3] (85)	-

【0046】実施例 6～10、

※ の樹脂組成物を得た。

表 4 に示す (A) ～ (C) 各成分をを製造例 4 と同様の
条件でブレンド混練し、本発明の樹脂組成物および比較※

【0047】

【表 4】

15

16

() 内数値は樹脂組成物中の各成分の割合 (%)				

	(A)	(B)	(C)	(D)
	ポリエステル	熱可塑性樹脂	相溶化剤	金属塩
	アミド			

実施例 6	[A-1]	[B-1]	[C-4]	—
	(15)	(80)	(5)	
実施例 7	[A-2]	[B-1]	[C-1]	[D-1]
	(15)	(80)	(5)	(0.11)
実施例 8	[A-1]	[B-2]	[C-2]	—
	(14)	(85)	(1)	
実施例 9	[A-2]	[B-2]	[C-2]	[D-1]
	(14)	(85)	(1)	(0.10)
実施例 10	[A-1]	[B-3]	—	—
	(15)	(85)		

[D-1] : 塩化カリウム (ポリエステルアミド製造時に添加)

* 1) : 金属塩 (D) の添加量は、(A) ~ (C) の合計量に対する重量割合 (%) で表示

【0048】比較例 2~7、

* の樹脂組成物を得た。

表 5 に示す (A) ~ (C) 各成分をを製造例 4 と同様の
条件でブレンド混練し、本発明の樹脂組成物および比較*

【0049】

【表 5】

() 内数値は樹脂組成物中の各成分の割合 (%)			

	(A)	(B)	(C)
	ポリエステル	熱可塑性樹脂	相溶化剤
	アミド		

比較例 2	—	[B-1]	—
		(100)	
比較例 3	—	[B-2]	—
		(100)	
比較例 4	—	[B-3]	—
		(100)	
比較例 5	[A-3]	[B-1]	[C-4]
	(15)	(80)	(5)
比較例 6	[A-3]	[B-2]	[C-2]
	(15)	(80)	(5)
比較例 7	[A-3]	[B-3]	—
	(15)	(85)	

【0050】これらの樹脂組成物をそれぞれ射出成形機
により、シリンダー温度を混練温度と同じ、金型温度 6
0℃で試験片を成形し各物性を測定した。結果を表 6 に※

※ 示す。

【0051】

【表 6】

17

18

表面固有抵抗(Ω)		アイソット			
		衝撃強度	引張強度	相溶性	
(a)水洗未処理	(b)水洗処理	(kgcm/cm)	(kg/cm ²)		
実施例3	8×10^{10}	9×10^{10}	38	490	○
実施例4	1×10^{11}	2×10^{11}	11	310	○
実施例5	2×10^{11}	2×10^{11}	12	580	○
実施例6	2×10^{11}	2×10^{11}	37	480	○
実施例7	9×10^{10}	1×10^{11}	35	420	○
実施例8	3×10^{11}	3×10^{11}	11	310	○
実施例9	4×10^{11}	5×10^{11}	12	560	○
実施例10	6×10^{11}	6×10^{11}	12	570	○
比較例2	$10^{16} <$	$10^{16} <$	40	520	-
比較例3	$10^{16} <$	$10^{16} <$	7	300	-
比較例4	$10^{15} <$	$10^{15} <$	5	600	-
比較例5	7×10^{11}	8×10^{11}	36	430	×
比較例6	1×10^{12}	2×10^{12}	6	280	△
比較例7	2×10^{12}	2×10^{12}	8	540	△

【0052】

【発明の効果】本発明のポリエーテルエステルアミドは、従来のポリエーテルエステルアミドに比べ、帯電防止性が優れている他に、高粘度であり熱可塑性樹脂との*

* 熔融粘度差が小さいため分散性に優れる。またこのポリエーテルエステルアミドと熱可塑性樹脂とからなる樹脂組成物は、永久帯電防止性および機械的特性に優れ、各種成形材料として有用である。